

Biopolimer-fém komplex rendszerek

V. Humuszanyagok proton mágneses rezonancia vizsgálata

LAKATOS BÉLA és MEISEL TIBORNÉ

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

A proton mágneses rezonancia (PMR), valamint a mag kvadrupólus relaxációs mérések igen hatékony biopolimerek, mint pl. a fehérjék, nukleinsavak, poliszaharidák, ligninek szerkezetének felderítésében [4, 14, 15, 17, 22, 23].

Ennek ellenére alig néhányan foglalkoztak a humuszanyagok PMR spektrumával, ami részben ezek szerves oldószerekben történő csekély oldékonyságának, részben nem definiált összetételének tulajdonítható. Elsőként BARTON és SCHNITZER [2], valamint SCHNITZER és SKINNER [24] vették fel metilezett fulvosav frakciók széntetrakloridos, illetve deuterált kloroformos oldatának PMR spektrumát és abban sem aromás, sem olefin proton jelét nem észlelték.

Ezzel szemben japán kutatók [19] mohaláptőzegekből izolált huminsavak deuterált dimetil-szulfoxidos-(d_6) oldatának 60 MHz-es JNM-3H-60 típusú készülékkel felvett PMR spektrumából alifás és aromás protonok jelenlétére és lakton szerkezetre következtettek.

Német kutatók [16] lignin, mesterséges hidrokinon és 1,2-dihidroxibenzol huminsavak PMR spektrumát hasonlították össze tőzeg, podzolos talaj és barnaszén huminsavakkal.

Megemlítjük, hogy LINDQVIST és LINDMAN [12, 13] érdekes ^{85}Rb és ^{35}Cl -mag kvadrupólus relaxációs méréseket végeztek, biopolimerek, huminsavak és fehérjék jelenlétében. Sósavval pH-7-re állított 0,1 M nátriumpirofoszfáttal extrahált tőzeg (MÖLNER, Svédország) pirohuminsav rubidium-hidroxidos oldatában, mely rubidium-kloridra nézve 0,5 mólos volt, a ^{85}Rb -mag mágneses rezonancia vonala jelentősen kiszélesedett. A kiszélesedés mértéke a különböző talajféleségek és huminsav frakciók esetén jelentősen változott. Vashumuszos podzol ($A_{1,2}$ -szint, LERBÄCK, Svédország) esetében, ahol a huminsavhoz kötött rubidiumionok mennyisége sokkal kisebb, mint az összes rubidium ioné (0,5 mól RbCl koncentráció), az észlelt vonalszélesedés *lineáris* függvénye a huminsav koncentrációnak. A vonal szélesedés nagysága egy szakaszon belül egyenes arányos a pH-val, így a hidrogén ionok, már a huminsavnak az oldatból való kicsapódása előtt, megszüntetik a vonal szélesedését. A vonal szélesedés oka, hogy a hidratált rubidium ion az oldatban kémiailag, ionosan kötődik a polielektrolit anionhoz, ill. annak egyik negatív töltésű funkció csoportjához, a karboxil csoporthoz. Ezáltal a ^{85}Rb mag helyén megváltozott elektromos térgradiens és a ^{85}Rb mag elektromos kvadrupólus momen-

1.

Lignin és humuszanyagok proton

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6) (7) (8)			(9)
Anyag	Oldószer	Aldehid			Aromás proton			Hetero- aromás
					Guajacil	Syringil		
a) Lignin	NaOD	8,8 1,2			7,7 2,3	7,15 2,85	7,1 2,9	
b) 1,2-dihidroxibenzol huminsav							7,1 2,9	
c) Hidrokinon huminsav	NaOD						7,1 2,9	
d) Fulvosav	DMSO CDCl ₃							
e) Fermentációs hima- tomelánsav (síkláptőzegtől)	DMSO NaOD NaOD (105 °C, 7 ^h)							
f) Mohaláptőzeg himatomelánsav	DMSO							6,8 3,2
g) Vöröstőzeg huminsav	DMSO							6,7 3,3
h) Fekete tőzeg huminsav	NaOD	8,8 1,2			7,5 2,5			
i) Podzol huminsav	NaOD		2,0 8,0					
j) Barnaszén huminsav	NaOD		2,0 8,0	2,1 7,9				

— (4), (5), (18), (19) és (20) nem assignált.

tumának kölcsönhatása okozta relaxációs sebességnövekedés megnöveli a mágneses rezonanciajel szélességét. A ¹³³Cs maggal végzett kísérletek huminsav hozzáadásakor nem mutattak jelszélesedést. Ez arra engedett következtetni, hogy nem a ⁸⁵Rb mag mágneses momentuma és a humát ion elektron spinjének kölcsönhatása a fő, relaxációt okozó tényező, mivel a ¹³³Cs mag jóval nagyobb mágneses momentummal rendelkezik, mint a ⁸⁵Rb, de elektromos kvadrupólus momentuma elhanyagolható a ⁸⁵Rb-éhez képest. Hasonlóan viselkedtek a mesterségesen előállított huminsavak is. Ezzel szemben a ³⁵Cl mag mágneses rezonancia vonalának szélesedését huminsav hozzáadásakor nem észlelték. Ez arra a fontos tényre mutat, hogy a klorid ionok — legalábbis kémiaiilag — nem kötődnek jelentős mennyiségben a humát anionokhoz, összhangban azzal, hogy a huminsavaknak gyakorlatilag nincs *anioncserélő kapacitása* (lásd dolgozatunk VII. részét). Megjegyzendő, hogy a kísérleteket nátrium-pirofoszfáttal izolált kis fehérjetartalmú pirohuminsavakkal végezték. Fehérjék jelenlétében (pl. albumin, lizozim, ceruloplazmin, α-kimotripszin, alkohol-dehidrogenáz), ugyanis a ³⁵Cl és a ⁸¹Br, valamint ⁷⁹Br mag mágneses rezonancia vonalak szélesedését észlelték. Összehasonlítva ezt a hatást a megfelelő, fémet tartalmazó fémproteineknél észleltekkkel (pl. cink

táblázat

 kémiai eltolódása δ , ill. τ ppm-ekben

(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)
Lakton H_δ	Cukor	Észter	CH_3OPh	Alifás éter	Szubsztituált alkohol	Lakton $H_{\alpha, \beta}$	Alifás sav				Metilén	Metil
	4,1 5,9	3,9 6,1	3,7 6,3					2,2 7,8				
				3,2 6,8 3,2 6,8								
4,2 5,8											1,4 8,6	0,9 9,1
			3,65 6,35 3,6 6,4		2,95 7,05							
					3,03 6,97		2,47 7,53					
4,2 5,8			3,7 6,3			2,6 7,4					1,3 8,7	0,9 9,1
4,4 5,6			3,7 6,3			2,6 7,4					1,3 8,7	0,9 9,1
4,2 5,8		3,9 6,1					2,5 7,5		1,7 8,3		1,3 8,7	
	4,1 5,9						2,5 7,5			1,5 8,5		
	4,1 5,9	3,9 6,1					2,5 7,5			1,5 8,5		

és alkohol-dehidrogenáz esetén), arra a megállapításra jutottak, hogy a fémmentes fehérjék halogén ionokat képesek megkötni [27], így pl. ló máj cink-alkohol-dehidrogenáz cinkjéhez nem kapcsolódik a ^{35}Cl -ion [18]. A megkötési hely a fehérje bázikus aminosavjának bázisos csoportjával létrehozott ionpár típusú kötés, hasonlóan az erős anion cserélő gyanták anion megkötéséhez. Ezzel szemben a fehérjék ^{85}Rb -iont nem kötöttek meg.

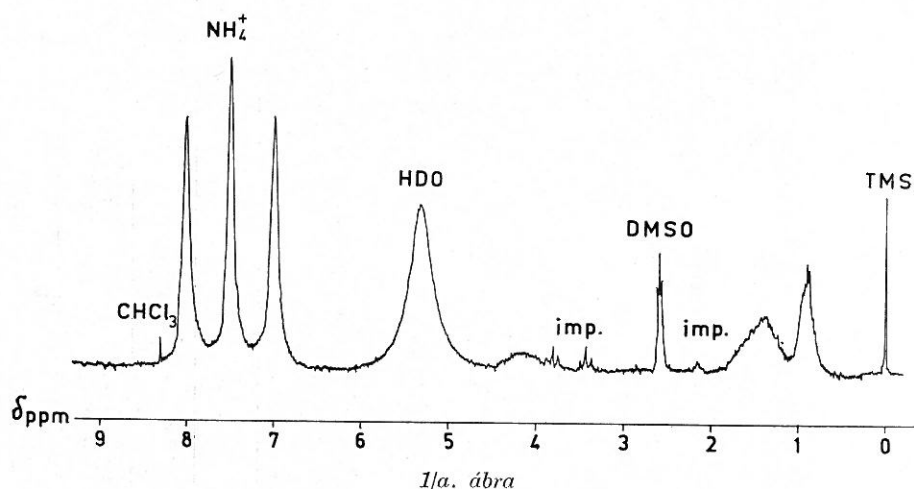
Vizsgálati anyag és módszer

A proton mágneses rezonancia spektrumok felvétele Varian XL-100 típusú készülékkel történt.

A fulvosav és fermentációs himatomelánsav minták előállítását és tisztítását a dolgozat sorozatunk I. részében írtuk le [11]. A fulvosav PMR spektrumát deuterált kloroform és deuterált dimetil-szulfoxid- (d_6) oldószer elegyében, míg a himatomelánsavét egyrészt deuterált dimetil-szulfoxid- (d_6) -ban, másrészt deuterált nátriumhidroxidos oldatban vettük fel. A minták egyik részletét lezárt rendszerben 105 °C-on több órán át (7^h) hidrolizáltattuk és ezután vettük fel PMR spektrumát.

Vizsgálati eredmények és azok értékelése

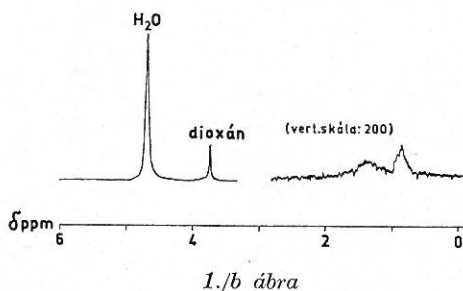
A fulvosav deuterált kloroform és dimetilszulfoxid elegyében felvett 100 MHz PMR spektrumában (1/a ábra) a kalibrációs standardként használt tetra-metil-szilán (TMS) $\delta = 0$ ppm jelen kívül $\delta = 0,9$ ppm-nél és $\delta = 1,4$ ppm-nél az alifás hidrogének metil- és metilén-csoport tartományában észlel-



1/a. ábra
A fulvosav PMR spektruma $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-(d}_6\text{)}$ elegyben

hető rezonancia jel. Ezenkívül a $\delta = 4,2$ ppm-nél szereplő jel közvetlen oxigén-atom melletti szénhez kapcsolódó hidrogéntől származik. A $\delta = 6,9-8,1$ ppm tartományban levő tripllett a fulvosav előállítás során használt ammoniából bekötött ammóniumion nitrogénjétől származik, melyek elfedik az aromás tartományt. Ezen kívül láthatók még az oldószer elegyben levő deuterált oldószerek könnyű maradékainak rezonancia jelei, végül néhány imp.-pal jelölt nem azonosított szennyezés.

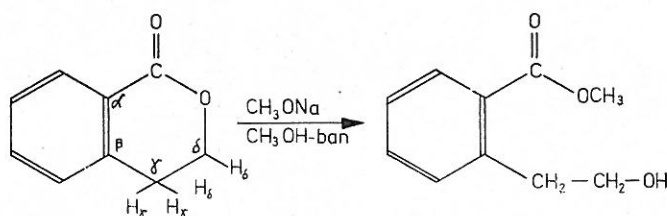
A fulvosav PMR spektrumában $\delta = 4,2$ ppm-nél talált rezonancia jel valószínűleg lakton szerkezetre utal. Ezt látszik alátámasztani, hogy több



1/b ábra
A fulvosav PMR spektruma koncentrált NaOD-val történő hidrolízis (105°C , 7 óra) után $\text{NaOD} + \text{D}_2\text{O}$ elegyben

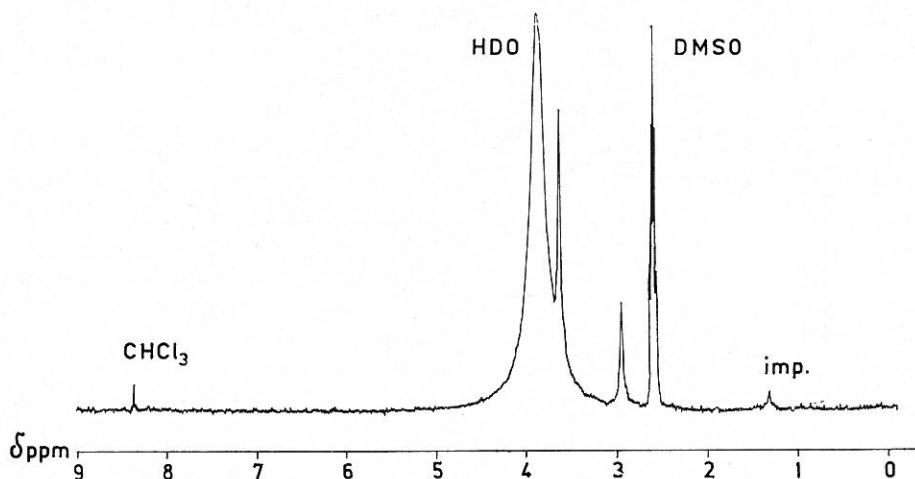
órás (7 óra) lúgos hidrolízisre (105°C) a jel eltűnik (1/b ábra). Japán szerzők [19] mohaláptőzegből és két helyről származó vöröstőzegtől 1% nátrium-hidroxid, 3% nátrium-acetát és 1,8% nátrium-pirofoszfát vizes oldatának elegyével extrahált tőzeg huminsavakból deuterált dimetil-szulfoxid-(d_6)-ban oldott himatomelánsav frakció PMR spektrumában szintén $\delta = 4,2$ ppm-nél találtak rezonancia jelet (lásd a táblázat adatait). Előállították a tőzeghuminsavak metilésztereit és ezek PMR spektrumában $\delta = 4-5$ ppm tartományban

rezonancia jelet nem találtak, a $\delta = 3,7$ ppm-nél levő jel intenzitása közel megkétszereződött. Modellként dihidroizokumarint, δ -lakton típusú vegyületet állítottak elő [7], melynek PMR spektrumában $\delta = 4-5$ ppm tartományban egy széles multipliett látható. Ezt a lakton oxigén melletti első szénatomhoz kötött hidrogénekhez (H_δ), míg a $\delta = 3-2$ ppm tartományban levő széles multiplettet a második szénatom hidrogénjeihez (H_γ) rendelték. Előállítva e vegyület metilészterét:



a PMR spektrum $\delta = 4-5$ ppm és $\delta = 3-2$ ppm tartományában nincs rezonancia jel, ezzel szemben a $\delta = 3,55$ ppm-nél a metilészter protonok nagyobb intenzitású rezonancia jele, míg $\delta = 3,85$ ppm-nél a metilén protonok kisebb intenzitású jele jelenik meg [19].

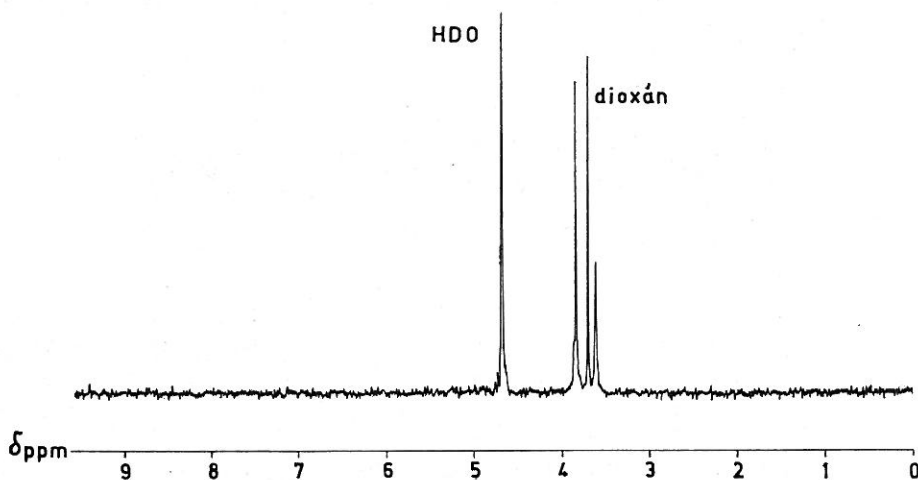
Számos lakton típusú modell vegyület, mint a Kawalaktonok [1], sesquiterpén laktonok [5, 6, 9, 10, 21, 28] diterpén sav laktonok [3] PMR spektrumában $\delta = 3,0-5,0$ ppm tartományban található a lakton oxigén-nel közvetlen szomszédos szénatomon levő proton jelei, míg a távolabbi, második szénatomhoz kapcsolt jelei $\delta = 3-2$ ppm tartományban láthatók. Német kutatók [16] fekete tőzeg huminsav deuterált nátrium-hidroxidos oldatában szintén $\delta = 4,2$ ppm-nél találtak rezonancia abszorpciót. A fentiek alapján ez is valószínűleg lakton kötéssel kapcsolatos.



2. ábra

Himatomelánsav PMR spektruma DMSO-(d_6) oldószerben

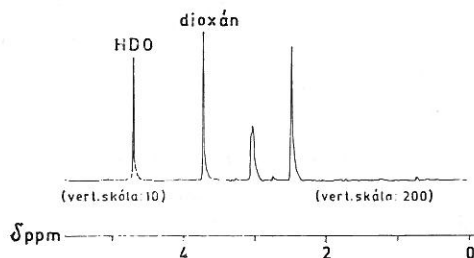
Ilyen lakton kötést elsőként JURCSIK valószínűsített kémiai vizsgálatok alapján [8] barnaszén huminsavakból izolált himatomelánsavak esetén. Megvizsgáltuk a fermentációs úton nyert és tisztított himatomelánsavunk PMR spektrumát, de itt nem találtunk $\delta = 4-5$ ppm tartományban rezonancia jelet.



3. ábra

Himatomelánsav PMR spektruma NaOD + D₂O elegyben

A deuterált dimetil-szulfoxidban oldott himatomelánsav protonrezonancia spektrumában (2. ábra) két rezonancia jel látható. A $\delta = 2,95$ ppm-nél egy kisebb és $\delta = 3,65$ ppm-nél egy nagyobb intenzitású jel, melyek ismét az oxigén atom melletti szénatomhoz kapcsolódó hidrogénhez rendelhetők. Az NaOD + D₂O oldószer elegyben felvett himatomelánsav spektrumában $\delta = 3,6$ ppm kisebb intenzitású és $\delta = 3,85$ ppm nagyobb intenzitású jelet láthatunk (3. ábra). Valószínűleg ezek szubsztitúált fenolos metoxi és szubsztitúált észter típusú vegyületekhez, ill. azok metoxi és észter csoportjaihoz rendelhetők (lásd a táblázatot). Hasonló protonhoz tartozó kémiai eltolódás



4. ábra

Himatomelánsav PMR spektruma koncentrált NaOD-val történő hidrolízis (105 °C, 7 óra) után NaOD + D₂O elegyben

lép fel lignin esetén [16], tőzeghuminsavaknál [19] és barnaszén huminsavaknál [16]. Mindkét jel eltűnik azonban a 7 órás, 105 °C-on történő tömény nátrium-hidroxidos (pH = 14) hidrolízisnél és két új keskeny jel jelenik meg (4. ábra), a nagyobb intenzitású $\delta = 2,47$ ppm és a kisebb intenzitású $\delta = 3,03$ ppm kémiai eltolódásnál (4. ábra), mely a hidrolízis termékekhez, azaz a szubsztitúált alifás savakhoz, illetve szubsztitúált alkoholokhoz rendelhető. Aromás és olefin protont a PMR spektrumban nem találtunk. Ez ellen-

tétben van az infravörös spektrumban talált eredményekkel, valamint a japán szerzők által találtakkal [19], viszont egyezik SCHNITZER és munkatársainak eredményeivel [2, 24]. Valószínűleg a himatomelánsav szabad elektronspinjének relaxációs effektusa zavarta a PMR méréseket. A többi rezonancia jel ismét a deuterált oldószerek könnyű maradékaitól és egy nem azonosított szennyezéstől származik.

Huminsavak deuterált nátrium-hidroxidos oldószerben felvett PMR spektrumában nem kaptunk értékelhető jeleket a fent említett zavaró körülmények miatt. Az eddigi irodalmi és saját PMR mérések alapján erősen szubsztituált szénvázakat kell feltennünk a humusz anyagok szerkezetében összhangban a kémiai bizonyítékokkal [20, 25, 26].

Ezúton is szeretnénk kifejezni köszönetünket Dr. Peredy Józsefné, Kajtár Mária-nak és Gács Istvánné, Bajtz Eszternek a spektrumok felvételéért és azok értelmezésében nyújtott segítségükért.

Összefoglalás

Fulvosav és himatomelánsav deuterált szerves oldószer elegyekben felvett 100 MHz-es proton mágneses rezonancia spektruma alifás metil és metilén hidrogének, valamint oxigénnel közvetlen szomszédos szénatomhoz kapcsolódó hidrogének jelenlétével értelmezhető. Az első esetben a többféle csatolási állandók széles abszorpciós sávot eredményeznek, míg az utóbbinál kétféle, egy kisebb és egy nagyobb intenzitású jel észlelhető. Az oxigén fulvosav esetében valószínűleg lakton csoportban, míg fermentációs himatomelánsavnál fenoléter és szubsztituált alifás észter csoportban van. Aromás és olefin protonok jelét nem észleltük a spektrumban. A humuszanyagok anion cserélő kapacitással nem rendelkeznek.

Irodalom

- [1] ACHENBACH, H. & REGEL, W.: Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Kawa-Lactonen. Chem. Ber. **106**. 2648–2653. 1973.
- [2] BARTON, D.H.R. & SCHNITZER, M.: A new experimental approach to the humic acid problem. Nature **198**. 217–218. 1963.
- [3] GALLUP, G. A. et al.: Synthesis of diterpenoid acids-VIII. Nuclear magnetic resonance spectra and conformations of some lactones of octa- and decahydro-8-hydroxynaphthoic acids. Tetrahedron. **24**. 5769–5774. 1968.
- [4] GLASSER, W. G. et al.: Lignin. XVI. Synthesis, Nuclear Magnetic resonance and mass spectroscopy of several monomeric and dimeric lignin-like sulfonates. Macromol. **6**. 114–128. 1973.
- [5] HERZ, W. & INAYAMA, S.: Constituents of Gaillardia species-II, structure of Pulchellin C. Tetrahedron. **20**. 341–349. 1964.
- [6] HERZ, W., UEDA, K. & INAYAMA, S.: Constituents of Gaillardia species-I, the structure of Pulchellin. Tetrahedron. **19**. 483–486. 1963.
- [7] JOHNSTON, H. W. et al.: Isocoumarin. J. Org. Chem. **13**. 477–483. 1948.
- [8] JURCSIK, I.: Structure and biological effectiveness of humic acids. Proc. Ann. Meet. Hung. Chem. Soc. 10th ann. Debrecen. 1966. 21–22.
- [9] DE KOCK, T. W. et al.: Griesenin and dihydrogriesenin, two new sesquiterpenoid lactones from Geigeria africana Gries-I. Tetrahedron. **24**. 6037–6044. 1968.
- [10] DE KOCK, W. T., PACHLER, K.G.R. & WESSELS, P. L.: Griesenin and dihydrogriesenin, two new sesquiterpenoid lactones from Geigeria africana Gries-II, nuclear magnetic resonance studies and conformation. Tetrahedron. **24**. 6045–6052. 1968.

- [11] LAKATOS, B., MEISEL, J. & MÁDY, GY.: Biopolimer-fém komplex rendszerek I. Kísérletek nagy tisztaságú tőzeg humuszanyagok és fémkomplexeik előállítására. *Agrokémia és Talajtan.* **23.** 505–522. 1974.
- [12] LINDMAN, B. & LINDQVIST, I.: Nuclear quadrupole relaxation of ^{85}Rb in an aqueous solution of a humic acid. *Acta Chem. Scand.* **23.** 2215–2216. 1969.
- [13] LINDQVIST, I. & LINDMAN, B.: Quadrupole relaxation studies of humic acids. *Acta Chem. Scand.* **24.** 1097–1098. 1969.
- [14] LUDWIG, C. H.: Magnetic resonance spectra of lignins. In: K. V. Sarkanen & C. H. Ludwig: *Lignins.* 299–344. Wiley, London. 1971.
- [15] LUDWIG, C. H., NIST, B. J. & MCCARTHY, J. L.: Lignin. XII. The high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy of protons in compounds related to lignin. *J. Am. Chem. Soc.* **86.** 1186–1195. 1964.
- [16] LÜDEMANN, H. D., LENTZ, H. & ZIECHMANN, W.: Protonenresonanzspektroskopie von Ligninen und Huminsäuren bei 100 Megahertz. *Brennstoff-Chemie.* **26.** 506–509. 1973.
- [17] NIMZ, H. VON: Das Lignin der Buche – Entwurf eines Konstitutionsschemas. *Angew. Chem.* **86.** 336–344. 1974.
- [18] NORRÉ, J. E. et al.: On the discrimination between metalcoordinative and general anion binding to proteins by ^{35}Cl NMR. *Chem. Scripta.* **3.** 142–144. 1973.
- [19] OKA, H. et al.: Studies on the structure of peat humic acid (1). Study on the chemical constitution of peat humic acids by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Nenryo Kyokai-Shi.* **48.** 505. 295–302. 1969.
- [20] ORTIZ DE SERRA, M. I. & SCHNITZER, M.: The chemistry of humic and fulvic acids extracted from Argentine soils. II. Permanganate oxidation of methylated humic and fulvic acids. *Soil Biol. Biochem.* **5.** 287–296. 1973.
- [21] ROMO DE VIVAR, A. et al.: Constituents of helenium species-XIX further transformations of helenalin and its congeners. The 1-epihelenalin and 1-epiambrosin series. *Tetrahedron.* **22.** 3279–3301. 1966.
- [22] ROSE, I. P.: Protein-metal ion binding site: determination with proton magnetic resonance spectroscopy. *Science.* **171.** 573–574. 1974.
- [23] ROWE, J. J. M., HINTON, J. & ROWE, L. K.: Nuclear magnetic resonance studies on the biochemistry of biopolymers. *Chem. Rev.* **70.** 1–57. 1970.
- [24] SCHNITZER, M. & SKINNER, S. I. M.: Gel filtration of fulvic acid, a soil humic compound. *Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. Proc. Symp. IAEA/FAO Vienna.* 41–54. 1968.
- [25] SCHNITZER, M.: Investigations on the chemical structure of humic substances by gas chromatographymass spectrometry. *Trans. 10th Intern. Congr. Soil Science, Moscow.* **2.** 294–301. 1974.
- [26] WILDENHAIN, W.: Chemie der Fulvo- und Huminsäuren. *Freiberg. Forschungsh. A* **447.** 1–73. 1969.
- [27] ZEPPEZAUER, M. et al.: A ^{81}Br nuclear magnetic resonance study of bromide ion binding to proteins in aqueous solution. *Biochem. Biophys. Rec. Comm.* **37.** 137–142. 1969.
- [28] YOSHIOKA, H. & MABRY, T. J.: The geminal coupling and paramagnetic shift of exomethylene protons in the α,α' -unsaturated γ -lactone group of sesquiterpene lactones containing C_8 - α -hydroxyl groups. *Tetrahedron.* **27.** 3317–3322. 1971.

Érkezett: 1976. április 24.

Biopolymer-Metal Complex Systems

V. Study of the Proton Magnetic Resonance Spectrum of Humus Compounds

B. LAKATOS and T. MEISEL

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The 100 MHz proton magnetic resonance spectrum of fulvic and hymatomelanic acids in deuterated organic solvent mixtures can be interpreted with the presence of *aliphatic methyl* and *methylene hydrogens* and/or hydrogen atoms directly attached to a carbon atom adjacent to the oxygen. In former case, the various coupling constants afford a broad absorption line, while in the latter, two different signals can be observed, one with higher and another with lower intensity. The presence of some oxygens may be assumed in the *lactone groups of fulvic acids* and in the *substituted aliphatic ester groups* and *phenol ethers of hymatomelanic acids*. No signal of aromatic and olefine protons could be observed. Humic substances were found to have no *anion-exchange capacity*.

Table 1. Proton chemical shift of lignin and humic substances in δ and/or τ ppm values. (1) Substance: *a*) Lignin; *b*) Brenzcatechin humic acid; *c*) Hydrochinone humic acid; *d*) Fulvic acid; *e*) Fermentation hymatomelanic acid; (from lowland peat); *f*) Bog peat hymatomelanic acid; *g*) Red peat humic acid; *h*) Black peat humic acid; *i*) Podsol humic acid; *j*) Brown coal humic acid. (2) Solvent. (3) Aldehyde. (6) Aromatic protons, Guaiacyl. (7) and (8) Aromatic protons, Syringyl. (9) Heteroaromatic. (10) Lactone H δ . (11) Polysaccharides. (12) Ester. (13) CH₃OPh. (14) Aliphatic ether. (15) Substituted alcohol. (16) Lactone H α,β . (17) Aliphatic carbonic acid. (21) Methylene. (22) Methyl. (4), (5), (18), (19) and (20) are not assigned.

Fig. 1a. PMR spectrum of fulvic acid in CDCl₃ + DMSO-(d_6).

Fig. 1b. PMR spectrum of fulvic acid hydrolyzed by conc. NaOD/105 °C (7h) in NaOD + D₂O.

Fig. 2. PMR spectrum of hymatomelanic acid in DMSO-(d_6).

Fig. 3. PMR spectrum of hymatomelanic acid in NaOD + D₂O.

Fig. 4. PMR spectrum of hymatomelanic acid hydrolyzed by conc. NaOD (at 105 °C for 7 hours) in NaOD + D₂O.

Biopolymer-Metall Komplex-Systeme

V. Protonen magnetische Resonanzuntersuchungen von Humusstoffen

B. LAKATOS und T. MEISEL

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Das 100 MHz Protonen-magnetische Resonanzspektrum der Fulvo- und Hymatomelansäure aufgenommen in deuterierten organischen Lösungsmittelmischungen kann mit der Gegenwart von aliphatischen methyl und methylen Wasserstoffatomen und/oder von Wasserstoffatomen, die an mit Sauerstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome gebunden sind, erklärt werden. Im ersten Fall ergeben die verschiedenen Koppelungskonstanten ein breites Absorptionsband, während im letzteren Fall zwei unterschiedliche Signale — eines mit einer grösseren, das andere mit einer geringeren Intensität — zu beobachten sind. Der Sauerstoff ist im Falle von Fulvosäure wahrscheinlich in der Laktongruppe, während im Falle der Fermentations-hymatomelansäure in der Phenol-äther- und in der substituierten aliphatischen Estergruppe zugegen. Im Spektrum konnten keine

Signale von aromatischen und olefinischen Protonen nachgewiesen werden. Die Humusstoffe besaßen keine Anionenaustauschkapazität.

Tab. 1. Proton chemische Verschiebung der Lignin- und Humusstoffe in den δ und/oder τ ppm Werten. (1) Substanz: a) Lignin; b) 1,2-Dihydroxy-benzol-huminsäure; c) Hydrochinon-huminsäure; d) Fulvosäure; e) Fermentationshymatomelansäure (aus Niedermoorortf); f) Moostorf-hymatomelansäure; g) Rottorf-huminsäure; h) Schwarztorf-huminsäure; i) Podsol-huminsäure; j) Braunkohle-huminsäure. (2) Lösungsmittel. (3) Aldehyd. Aromatische Protonen: (6) Guaiacyl, und (7) und (8) Syringyl. (9) Heteroaromatisch. (10) Lacton H_β . (11) Polysaccharide. (12) Ester. (13) CH_3OPh . (14) Aliphatischer Äther. (15) Substituierter Alkohol. (16) Lacton $H_{\alpha,\beta}$. (17) Aliphatische Säure. (21) Methylen. (22) Methyl. (4), (5), (18), (19) und (20) sind nicht assigniert.

Abb. 1a. PMR-Spektrum der Fulvosäure in einer $CDCl_3 + DMSO-(d_6)$ -Mischung. Abb. 1b. PMR-Spektrum der Fulvosäure nach einer Hydrolyse mit cc. NaOD (bei 105°C, 7 Stunden hindurch) in einer NaOD + D_2O -Mischung.

Abb. 2. PMR-Spektrum der Hymatomelansäure in dem Lösungsmittel $DMSO-(d_6)$.

Abb. 3. PMR-Spektrum der Hymatomelansäure in einer NaOD + D_2O -Mischung.

Abb. 4. PMR-Spektrum der Hymatomelan nach einer Hydrolyse mit cc. NaOD (bei 105°C, 7 Stunden hindurch) in einer NaOD- D_2O -Mischung.

325. oldal

Комплексные системы металлических биополимеров V. Изучение магнитной резистенции протона гумусовых веществ

Б. ЛАКАТОШ и Т. МЕЙЗЕЛ

Центральный научно-исследовательский институт химии, Венгерской Академии Наук, Будапешт

Резюме

Спектр магнитной резистенции протона MH_2-100 , полученный в дейтерированных смесях органического растворителя фульво- и гиматомелановой кислот, можно объяснить наличием алифатических метил и метилен водородов, а также водородов, присоединенных к атомам углерода и находящихся в непосредственной близости с кислородом. В первом случае различные постоянные связи образуют широкие адсорбционные полосы, а для последних обнаруживаются менее и более интенсивные обозначения. Кислород в случае фульвокислоты, по всей вероятности, находится в группе лактона, в то время как у ферментированной гиматомелановой кислоты — в группе фенол-эфира и замещенного сложного эфира алифатического ряда. Наличие ароматических и олефиновых протонов не обнаружено. Гумусовые вещества не располагают анионной ёмкостью обмена.

Tab. 1. Химическое смещение протона лигнина и гумусовых веществ δ и τ ппм. (1) Вещество: a) лигнин. b) 1,2-дигидроксibenзол гуминовая кислота. c) Гидрохиноновая гуминовая кислота. d) Фульвокислота. e) Ферментированная гиматомелановая кислота (из низинного торфа). h) Гиматомелановая кислота, из сфагнумового торфа. g) Гуминовая кислота из красного торфа. h) Гуминовая кислота из черного торфа. i) Гуминовая кислота из подзола. j) Гуминовая кислота из бурого угля. (2) Растворитель. (3) Альдегид. (6) и (7) Ароматический протон, Гуацил. (8) Ароматический протон, Сирингил. (9) Гетероароматический. (10) Лактон, H б. (11) Сахар. (12) Эфир. (13) CH_3OPh (14) Алифатический эфир. (15) Замещенный спирт. (16) Лактон α, β . (17) Алифатическая кислота. (21) Метилен. (22) Метил. — (4), (5), (18), (19) и (20) не проявляются.

Рис. 1. Спектр PMR фульвокислоты в смеси $CDCl_3 + DMSO-(d_6)$.

Рис. 1/б. Спектр PMR фульвокислоты в смеси NaOD + D_2O после гидролиза концентрированной NaOD (105°C, 7 часов).

Рис. 2. Спектр гиматомелановой кислоты PMR в растворителе $DMSO-(d_6)$.

Рис. 3. Спектр гиматомелановой кислоты PMR в смеси NaOD + D_2O .

Рис. 4. Спектр гиматомелановой кислоты PMR в смеси NaOD + D_2O после гидролиза концентрированной NaOD (105°C, 7 часов).